

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11049520  
PUBLICATION DATE : 23-02-99

APPLICATION DATE : 30-07-97  
APPLICATION NUMBER : 09204749

APPLICANT : NIPPON SHEET GLASS CO LTD;

INVENTOR : NAGASHIMA YASUKIMI;

INT.CL. : C03B 5/225 C03C 3/091 C03C 3/093

TITLE : METHOD FOR MELTING GLASS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of waste gas contg. much NO<sub>x</sub> and melting segregation in a melting process and to suppress the generation of bubbles in glass by adding antimony pentoxide as a clarifier to nitrate-free starting materials for glass.

SOLUTION: Antimony pentoxide is added as a clarifier by 0.1-3 wt.%, preferably 0.3-3 wt.% to nitrate-free starting materials for glass consisting of, by weight, 45-70% SiO<sub>2</sub>, 7.5-25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-17.5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10% MgO, 0-10% CaO, 0-10% SrO, 0-30% BaO, 0-5% ZnO, 0-5% TiO<sub>2</sub> and 0-5% ZrO<sub>2</sub>, contg. no alkali metal oxide and having ≥620°C strain point and they are melted. This method is effective to alkali-free glass having a high melting temp. and difficult to clarify.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49520

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 B 5/225

C 0 3 B 5/225

C 0 3 C 3/091

C 0 3 C 3/091

3/093

3/093

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-204749

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月30日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 長嶋 廉仁

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 ガラスの熔融方法

(57) 【要約】

【課題】 清澄剤としての三酸化アンチモンと清澄剤の酸化剤としての硝酸塩を含んだガラスバッチ原料を用いるガラスの熔融では、熔融工程でメルティングセグレーションが発生しやすく、また溶解炉から発生する排ガス中に窒素酸化物量が含まれ、それが大気に放出されてしまう。

【解決手段】 硝酸塩を含まないガラスバッチ原料に清澄剤として五酸化アンチモンを添加させたものを熔融する。ガラス組成としては実質的にアルカリ金属酸化物を含まない無アルカリガラス組成が適用できる。バッチ原料に対して添加される五酸化アンチモンは0.1～3重量%が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 清澄剤として五酸化アンチモンを使用することを特徴とするガラスの溶融方法。

【請求項2】 前記ガラスの原料中に硝酸塩を含有しない請求項1に記載のガラスの溶融方法。

【請求項3】 前記ガラス組成が、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しない無アルカリガラスである請求項1または2に記載のガラスの溶融方法。

【請求項4】 前記ガラス組成が、重量%で表示して、 $\text{SiO}_2$  45～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.5～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4～17.5%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～10%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{ZnO}$  0～5%、 $\text{TiO}_2$  0～5%、 $\text{ZrO}_2$  0～5%からなり、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しない無アルカリガラスである請求項1～3のいずれかの項に記載のガラスの溶融方法。

【請求項5】 前記ガラスの歪点が $620^\circ\text{C}$ 以上である請求項4に記載のガラスの溶融方法。

【請求項6】 前記ガラス中のアンチモン酸化物の全量が、酸化物ベースで0.1～3重量%である請求項1～5のいずれかの項に記載のガラスの溶融方法。

【請求項7】 前記ガラス中のアンチモン酸化物の全量が、酸化物ベースで0.3～3重量%である請求項6に記載のガラスの溶融方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスの溶融方法に関し、特に無アルカリガラスの清澄方法に関する。また、通常清澄剤として使用されるヒ素酸化物を使用しないガラスの清澄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス原料を溶融する際には、通常原料の溶解工程の初期においてそれ自身の分解による気体の発生により泡を成長させ、溶融したガラスから中に含まれる泡の離脱を促進する効果を有するいわゆる清澄剤が添加される。また、これらの成分は、溶融工程の後半においては、残留した微小な泡中の気体を吸収し、その消失を促進する効果も有する。

【0003】このような清澄剤としては、ソーダライムガラスの場合には通常ボウ硝( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )や硫酸カルシウムが、無アルカリガラスの場合には通常亜ヒ酸( $\text{As}_2\text{O}_3$ )が使用される。 $\text{As}_2\text{O}_3$ が清澄作用を示すのは、原料に添加された $\text{As}_2\text{O}_3$ が昇温過程において周囲から酸素を奪い $\text{As}_2\text{O}_5$ になり、それがより高温で再び $\text{As}_2\text{O}_3$ に戻る際に酸素を放出する効果による。そのため、清澄剤として亜ヒ酸を使用する場合には、原料の溶解反応初期における $\text{As}_2\text{O}_3$ から $\text{As}_2\text{O}_5$ への変化を促進するため、ガラスの原料中に酸化剤として通常硝酸塩が合わせて加えられる。

【0004】また、三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )は、

$\text{As}_2\text{O}_3$ と同様な効果を示すことが知られており、清澄剤として使用されてきた。また、この場合も原料の溶解反応初期における三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )から五酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )への変化を促進するため、ガラスの原料中に酸化剤として通常硝酸塩が合わせて加えられる。

【0005】近年種々の分野で有害物の使用を低減する傾向にあり、ガラスの清澄剤の分野でも、毒物であり有害性の高い $\text{As}_2\text{O}_3$ をより有害性の低い $\text{Sb}_2\text{O}_3$ に転換する動きが広まりつつある。また、この動きは $\text{As}_2\text{O}_3$ を清澄剤として通常使用してきた光学ガラスやTFT液晶基板として主に用いられている無アルカリガラスの分野で顕著である。しかしながら、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の清澄効果は $\text{As}_2\text{O}_3$ より弱く、通常 $\text{As}_2\text{O}_3$ を使用する場合より多量に添加する必要がある。

【0006】また、上記 $\text{As}_2\text{O}_3$ の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ への転換が進んでいる分野の内、無アルカリガラスの分野では、TFT液晶の性能あるいはその製造工程の変化に合わせ、より耐熱性の高い組成が使われるようになってきているが、そのことはガラスの溶融温度の上昇をもたらす。このように、高い溶融温度を必要とするガラスの清澄に $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を清澄剤として使用する場合には、より多量の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の添加が必要となる。また、同時により多量の硝酸塩の添加を必要とする。

【0007】しかしながら、このような多量の $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の添加や硝酸塩の使用は、コストの上昇をもたらす好ましくない。また、多量の硝酸塩の使用は、排ガス中に多量の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の発生をもたらす、環境上からも好ましくない。さらに、このような多量の硝酸塩の使用は、とりわけ無アルカリのガラス組成を溶融する場合には原料のメルティングセグレーションを促進し、溶解に悪影響を及ぼすので製造面からも好ましくない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した $\text{As}_2\text{O}_3$ 代替清澄剤として三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )を使用する場合の問題点を解決し、コストの上昇や $\text{NO}_x$ の放出を抑制し、製造面の問題が少ない $\text{As}_2\text{O}_3$ を使用しないガラスの溶融方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、清澄剤として五酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ )を使用することを特徴とするガラスの溶融方法である。

【0010】また本発明は、原料中に硝酸塩を含有しないことをもう一つの特徴とする。

【0011】本発明のガラスの溶融方法は、ガラス組成が実質的にアルカリ金属酸化物を含有しない無アルカリガラスである場合にとりわけ有効である。たとえばガラス組成が、重量%で表示して $\text{SiO}_2$  45～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.5～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  4～17.5%、 $\text{M}$

gO 0~10%、CaO 0~10%、SrO 0~10%、BaO 0~30%、ZnO 0~5%、TiO<sub>2</sub> 0~5%、ZrO<sub>2</sub> 0~5%からなる無アルカリガラスであり、その歪点が620℃以上である場合に最も有効である。

【0012】本発明の溶融方法によれば、清澄剤としてSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より清澄効果の大きいSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用しているため、より少量の添加で同様な清澄効果が得られる。また、本発明においては、従来技術のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用する場合、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に変化させるために必須の硝酸塩の添加が必ずしも必要でなく、これにより多量のNO<sub>x</sub>の放出を防ぐことができる。また、硝酸塩の添加が不要であることは、ガラス組成によって、硝酸塩を多量に原料に加えた場合に起こる原料のメルティングセグレーションをも低減させることができる。

【0013】この理由は明らかではないが、硝酸塩を多量に加えた場合には、硝酸塩は融点が低く低温から液相を形成するため、原料中で溶けにくくかつ比重が小さいために分離しやすい珪石粉などのシリカ原料の遊離を促進するためであり、硝酸塩を使用しないことにより、このような現象が起こりにくくなるためと推定される。これらの効果は、とりわけ溶融温度が高く清澄が困難な無

アルカリガラス、すなわち高い溶融温度を必要とする高耐熱性を有する無アルカリガラスの場合に有効に発揮される。

【0014】本発明により得られるガラス中のアンチモン酸化物の全量は、その脱泡効果から酸化物ベースで0.1重量%以上が好ましく、さらに0.3重量%以上が好ましい。また、添加量の上限值については3重量%以下とするのが好ましい。3重量%を越えると溶融のリポイル現象が生じやすくなり、脱泡の効果はむしろ低下すると同時に原料コストが大きくなる。

【0015】

【発明の実施の形態】酸化物に換算して表1に示した組成になる原料に、表2に示した清澄剤を添加し原料を調合した。表2の一部（硝酸塩の欄が「使用」の例）の場合には、酸化剤としてBaOを硝酸塩の形で原料に使用し、硝酸塩の欄が「使用せず」の例では、BaOを炭酸塩の形で原料に使用した。その他の原料としては、珪石粉、アルミナ、ホウ酸を用い、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウム成分は炭酸塩を用いた。

【0016】

【表1】

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SrO	BaO
59.5	14.5	10.0	1.5	4.5	4.0	6.0

(なお、表示は重量%である。)

【0017】

【表2】

	清澄剤 (重量%)	硝酸塩
実施例 1	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.2%	使用
2	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5%	使用
3	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5%	使用せず
4	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1.0%	使用せず
5	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1.5%	使用せず
比較例 1	無し	使用せず
2	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	使用
3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	使用せず
4	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0%	使用
5	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	使用
6	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5%	使用せず
7	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.0%	使用

【0018】上記のように調合した原料を、白金るつぽを用いて1600℃で3時間溶融した後、融液をステンレス板上に流し出して板状に成形し、その後室温まで徐

冷した。得られたガラス中に含まれる泡数を計測した結果を表3に示す。泡の存在密度は場所によって必ずしも一定でないため、泡数の計測は板状ガラスの中央部5cm角の同一場所について計測し、100g当たりの数に換算した。

【0019】

【表3】

泡数 (個/100g)	
実施例 1	970
2	350
3	270
4	110
5	90
比較例 1	1450
2	110
3	780
4	80
5	480
6	920
7	220

【0020】表3の実施例1～5および比較例1から明らかなように、 $Sb_2O_5$ の添加により脱泡が促進されており、その効果は添加量が0.5%以上でより明確に現れることが分かる。本発明の実施例1～5では、硝酸塩が添加されなくても清澄効果があるのに対して、比較例の $Sb_2O_3$ および $As_2O_3$ の場合は、硝酸塩が添加されないと泡数が大きくなることが分かる。実施例2および比較例2の結果から、 $Sb_2O_5$ の場合、泡数は $As_2O_3$ に比べて多いが、その分多量に添加する必要があることが推測される。

【0021】また、実施例2と比較例5の結果から、硝酸塩を使用した場合には $Sb_2O_5$ は $Sb_2O_3$ と比較して清澄効果がやや大きい(泡数が少なくなる)ことが分かる。さらに、硝酸塩を使用しない実施例3と比較例6との比較では、 $Sb_2O_5$ の場合は脱泡効果が大きいのに対して、 $Sb_2O_3$ は脱泡効果が極めて小さくなることが分かる。

【0022】表4に、実施例1～4の原料を、上記と同じ条件で熔融した後、融液を流し出さずに冷却した場合の、ガラス表面のろつぼ壁際に帯状に残った珪石粉の未溶解のおよその幅を測定した結果を示す。これは、原料

の溶解時にメルティングセグレーションにより表面に浮遊した珪石粉の溶け残りであり、メルティングセグレーションの程度の指標、すなわちメルティングセグレーションが激しいほど多量の珪石粉が浮遊し多量の帯状の珪石粉末未溶解を生じ、メルティングセグレーションが弱いものはその幅が小さいことを定性的に示したものである。

【0023】

【表4】

未溶解幅 (mm)	
実施例 1	20～25
2	20～25
3	10～15
4	10～15

【0024】表4から明らかなように、硝酸塩を使用しない方が珪石粉の未溶解の幅が小さく、メルティングセグレーションの程度が弱いことを示している。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、従来清澄剤として用いられている三酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )に代えて五酸化アンチモン( $Sb_2O_5$ )を用いたので、ガラス原料により少ない添加量で所定の脱泡ができる。

【0026】また、上記に加えてガラス原料に清澄剤に対して酸化剤として働く硝酸塩を添加しないことにより、熔融工程でのメルティングセグレーションを起こしにくくし、これにより原料未溶解に起因する熔融欠点の生成を抑制するとともに、ガラス熔融に際して発生する排ガス中の窒素酸化物( $NO_x$ )量を抑制して、その放出量を少なくすることができる。

【0027】さらに本発明は、とりわけアルカリ金属酸化物が実質的に含まない高い熔融温度を必要とする組成のガラスを泡の発生を抑制して熔融することができる。